

⑩日本国特許庁(JP)

⑪特許出願公開

⑫公開特許公報 (A)

昭54—61137

⑬Int. Cl.² 識別記号 ⑭日本分類 庁内整理番号 ⑮公開 昭和54年(1979)5月17日
C 07 C 63/04 16 C 61 6742—4H
C 07 C 51/58 16 C 614
C 07 C 143/70 16 C 713 6742—4H 発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑯ベンゾイルハライドおよびハロスルホニルベンゾイルハライドの製造法

アメリカ合衆国ニューヨーク州
グランド・アイランド・ベース
ライン・ロード2884

⑰特 願 昭53—121144

⑱出 願 人 フーカー・ケミカルス・エンド
・プラスティックス・コーポレ
イション

⑲出 願 昭53(1978)9月29日

優先権主張 ⑳1977年10月3日㉑米国(US)

㉒839045

㉓1978年7月10日㉔米国(US)

㉕923411

アメリカ合衆国ニューヨーク州
ナイアガラ・フォールス(番地
なし)

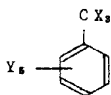
㉖発 明 者 エフ・ハワード・デイ

㉗代 理 人 弁理士 安達光雄 外1名

明 細 書
1. 発明の名称 ベンゾイルハライドおよびハロ
スルホニルベンゾイルハライド
の製造法

2. 特許請求の範囲

1. 一般式

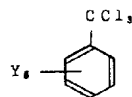


(式中 X は臭素または塩素であり、Y はそれぞれ
 fluorine、chlorine、bromine、iodine、alkyl、
 direct alkyl、aryl、および水素からなる群から選
 択する、ただし少なくとも一つの Y 置換基はメ
 タ位で水素である)のベンゾトリハライドを発
 煙硫酸に徐々に加えることを特徴とする硫酸
 および発煙硫酸からなる群から選択した硫酸
 スルホン化剤とベンゾトリハライドの反応によ
 ってベンゾイルハライドおよびメタハロスル
 ホニルベンゾイルハライドの同時製造法。

2. X が塩素である特許請求の範囲第1項記載

の方法。

3. ベンゾトリハライドが一般式



(式中 Y は塩素または水素である)によつて表
 われる特許請求の範囲第1項記載の方法。

4. スルホン化剤が発煙硫酸である特許請求の
 範囲第1項記載の方法。

5. ベンゾトリハライドがベンゾトリクロライ
 ドである特許請求の範囲第1項記載の方法。

6. 発煙硫酸が硫酸中約18～約70%の三酸
 化硫黄である特許請求の範囲第4項記載の方法。

7. 反応を約20℃～約200℃の温度に保つ
 特許請求の範囲第6項記載の方法。

8. 発煙硫酸が硫酸中約18～約25%の三酸
 化硫黄である特許請求の範囲第7項記載の方法。

9. 発煙硫酸が硫酸中約55～約70%の三酸
 化硫黄である特許請求の範囲第7項記載の方法。

10. 反応を三酸化硫黄が発煙硫酸から溜出する

温度の約10℃以内の温度で保つ特許請求の範囲第7項記載の方法。

11. 硫酸の重量を基準にして三酸化硫黄約18～約25%の初期組成を有する発煙硫酸反応媒体中に徐々にベンゾトリクロライドを加え、反応媒体を始め約80℃～約110℃の温度とし、反応の進行に従つて約140℃～約170℃まで徐々に上昇させることによる発煙硫酸とベンゾトリクロライドの反応によつてベンゾイルクロライドおよびm-クロロスルホニルベンゾイルクロライドを製造する特許請求の範囲第1項記載の方法。

12. 硫酸の重量を基準にして三酸化硫黄約55～約70%の初期組成を有する発煙硫酸反応媒体にベンゾトリクロライドを徐々に加え、反応媒体を始め約60℃以下の温度とし、反応の進行に従つて約140℃～約170℃まで徐々に上昇させることによる発煙硫酸とベンゾトリクロライドの反応によつてm-クロロスルホニルベンゾイルクロライドおよびベンゾイルクロラ

イドを製造する特許請求の範囲第1項記載の方法。

13. スルホン化剤が硫酸である特許請求の範囲第1項記載の方法。

14. 硫酸が約50～約100%硫酸である特許請求の範囲第13項記載の方法。

15. 反応を約20℃～約200℃の温度で保つ特許請求の範囲第14項記載の方法。

16. 硫酸が約50～約75%硫酸である特許請求の範囲第14項記載の方法。

17. 硫酸が約75～約100%硫酸である特許請求の範囲第14項記載の方法。

18. 約90～約100%硫酸の初期組成を有する硫酸反応媒体にベンゾトリクロライドを徐々に加え、反応媒体の温度を約80～約180℃の範囲に保つことにより硫酸とベンゾトリクロライドの反応によつてベンゾイルクロライドおよびm-クロロスルホニルベンゾイルクロライドを製造する特許請求の範囲第1項記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明はベンゾイルハライドおよびメタハロスルホニルベンゾイルハライドを製造するための改良法、更に詳細にはベンゾトリハライドと硫酸の反応を含むかかる方法に関する。

ベンゾイルハライドおよびクロロスルホニルベンゾイルハライドは化学工業において長く知られており、種々な既知の有用な最終生成物のための中間体として使用されている。ベンゾイルハライドは非常に反応性のハライドであり、特にフリーデル-クラフツ反応により、有機化合物中にベンゾイル基を導入するための種々な反応に有用である。ベンゾイルハライドは香料、医薬品、染料、樹脂および農薬の製造に使用される。同様にハロスルホニルベンゾイルハライドは種々な目的に有用であり、例えば重合触媒として、および医薬品およびアゾ染料の製造における中間体として使用されている。更にメタハロスルホニルベンゾイルハライドは既知の方法で脱スルホニル化してm-ハロベンゾイルハライドを作ることができる、これはひいては例

えば染料、医薬品、農薬のみならず各種の他の有機化学最終生成物の製造のための化学中間体を含む化学工業における種々な目的のために有用である。

ベンゾイルハライドまたはメタスルホニルベンゾイルハライドの製造のため種々な方法が知られている。例えば米国特許第3691217号から、ベンゾトリクロライドの如きベンゾポリクロロメタンを有機カルボン酸と塩化場触媒の存在下に反応させることによつてベンゾイルクロライドおよびベンザルデヒドを製造しうることが知られている。

米国特許第3290870号明細書には、ベンゾトリクロライドをクロロスルホン酸と反応させることによつてm-クロロスルホニルベンゾイルクロライドを作ることが記載されている。反応の理論量は、理想的な条件の下でさえも、目的生成物1モルについて、2モルの硫酸を生成する、これはその排棄の必要を伴う。更に自的とするm-クロロスルホニルベンゾイルクロ

ライドの高収率を得るためには、実質的に過剰のクロロスルホン酸を使用する、これはその分離、および排棄または循環使用の別の問題を提起する。

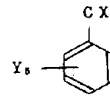
米国特許第3,322,822号明細書には、ベンゾトリクロライドと三酸化硫黄の反応によつて m -クロロスルホンイルベンゾイルクロライドを製造することが記載されている。実質的に過剰の三酸化硫黄反応成分を使用すると、65%という高い m -クロロスルホンイルベンゾイルクロライドの収率が得られることを示している。

従来技術はベンゾイルハライドまたはハロベンゾイルスルホンイルハライドの製造のための種々な方法を提供しているが、反応成分の効率的な利用において更に一層の改良が望まれているばかりでなく、ハロスルホンイルベンゾイルハライドのメタ異性体の収率における改良が得られることが望まれている。

従つて本発明の目的は、ハロスルホンイルベンゾイルハライドのメタ異性体を高収率で選択的

に製造しようとするようなハロスルホンイルベンゾイルハライドの改良された製造法を提供することにある。別の本発明の目的は、それぞれ比例的収率で制御して変動せしめうる同時生成物ベンゾイルハライドおよびハロスルホンイルベンゾイルハライドの製造法を提供することにある。

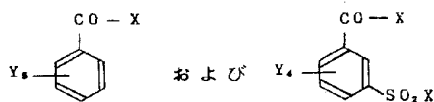
本発明は一般式



(式中Xは臭素または塩素であり、Yはそれぞれ水素、塩素、弗素、臭素、沃素、アルキル基、ハロ置換アルキル基およびアリール基からなる群から選択する、ただし少なくとも一つのY置換基はメタ位で水素である)のベンゾトリハライドと硫酸スルホン化剤との反応によつてベンゾイルハライドおよび m -ハロスルホンイルベンゾイルハライドの同時製造法を提供する。上記一般式において、Yによつて表わされる好ましいアルキル基は炭素原子数1~6のアルキル基で

あり、好ましいハロアルキル基は炭素原子数1~6のクロロアルキル基およびフロモアルキル基であり、最も好ましいのはトリクロロメチル基およびトリフロモメチル基である。好ましいアリール置換基はフェニル基、またはニトロ基あるいはトリハロメチル基の如き電子求引性置換基が環上にある置換フェニル基である。

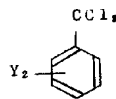
本発明方法はベンゾトリハライドを硫酸媒体中に加えることによつて行なう。硫酸媒体としては、硫酸自身、または硫酸と三酸化硫黄の混合物(普通発煙硫酸と称される)を使用できる。この方法で作られる同時生成物は一般式



(式中XおよびYは前述したとおりである)によつてそれぞれ表わされるベンゾイルハライドおよびメタハロスルホンイルベンゾイルハライドである。

好ましいベンゾトリハライド出発材料は一般

式



(式中Yは塩素または水素である)によつて表わされるベンゾトリクロライド化合物、特にベンゾトリクロライドおよび o -クロロ、 m -クロロ、および p -クロロベンゾトリクロライドである。これらの化合物は、本発明により、硫酸または発煙硫酸と反応させて対応する置換ベンゾイルクロライドおよび m -クロロスルホンイルベンゾイルクロライドを作る。例えばベンゾトリクロライドを出発材料として使用するとき、本発明方法によつて得られる同時生成物はベンゾイルクロライドおよび m -クロロスルホンイルベンゾイルクロライドである。出発材料として p -クロロベンゾトリクロライドを利用すると、 p -クロロベンゾイルクロライドおよび4-クロロ-3-クロロスルホンイルベンゾイルクロライドの同時生成をもたらす。 m -クロロベンゾ

トリクロライドを用いて出発すると、同時生成物として、*m*-クロロベンゾイルクロライドおよび5-クロロ-8-クロロスルホニルベンゾイルクロライドを生ずる。

本発明方法においてスルホン化剤として硫酸または発煙硫酸を使用することが、ハロスルホニルベンゾイルハライド生成物において、得られるメタ異性体が高収率となることによる特別な利点を与え、更に得られる同時生成物の比例割合を有利な程度に制御することを与える。同時生成物の比例収率は硫酸反応成分の組成によつて予測しうるよう変化せしめうる事が判つた。

硫酸そのものを使用するとき、一般に使用する硫酸の濃度が^大となればなる程（従つて存在する水の量が^少なればなる程）、生成される*m*-24-ハロスルホニルベンゾイルハライドの割合は大となることが判つた。逆に、存在する水の量が^大となればなる程（即ち硫酸の濃度が^薄くなる程）、生成されるベンゾイルハライドの割合

は大となる。従つて硫酸反応成分の濃度を制御することによつて、同時生成物の割合はそれに依りて変化させることができる。

本発明に従つてベンゾトリハライドをスルホン化するとき、約50～約75%の如き低濃度の硫酸を使用すると、生成されるベンゾイルハライドの割合が増大する、一方75～約100%の硫酸の如き高濃度の硫酸を使用すると生成されるハロスルホニルベンゾイルハライドの割合の増大をもたらす。本発明の好ましい実施態様において、ハロスルホニルベンゾイルハライド特にそのメタ異性体の生成を最大ならしめることを望む場合、少なくとも約90～約100%の硫酸の硫酸組成物を使用することが好ましい。

発煙硫酸、即ち三酸化硫黄と無水硫酸を含有する混合物は、硫酸によつて種々の組成で入手でき、三酸化硫黄含有率によつて種々の組成で入手でき、75%またはそれ以上という大なる濃度で、本発明によるスルホン化剤として使用

できる。通常市場で入手しうる発煙硫酸組成物は、約20、40、50および65%の三酸化硫黄を含有するものである。発煙硫酸組成物の比重量および融点の如き物理的性質は存在する三酸化硫黄の百分率によつて変化する。例えば20%の発煙硫酸は約-10℃の融点を有し、65%発煙硫酸は約0℃の融点を有する、一方中間組成の45%発煙硫酸は約85℃で溶解する。本発明方法において硫酸スルホン化剤として使用するため最も好ましい発煙硫酸組成物は約18～約70%の三酸化硫黄を有するものであり、最も好ましい発煙硫酸組成物は常温以下の融点を有するものである。

本発明によりベンゾトリハライドをスルホン化するとき、約18～約25%の三酸化硫黄の如き低濃度の発煙硫酸を使用すると生成するベンゾイルハライドの割合が増大する、一方65%三酸化硫黄の如き高濃度発煙硫酸を使用すると、生成するハロスルホニルベンゾイルハライドの割合の増大をもたらすことが判つた。

同時生成物のかかる制御しうる変動の利点は、この方法を、市場で要求、経済的要因または一定時間で目的を達成させる他の配賦によつて、何れかの同時生成物の比例的収率を増大または減少させるために変化させうる容易性にある。本発明の好ましい実施態様において、ハロスルホニルベンゾイルハライド、特にそのメタ異性体の生成を最高にすることを望む場合、約55～約70%三酸化硫黄の発煙硫酸組成物を使用することが好ましい。

本発明方法を実施するときの温度は、大気条件下で、かなり変えることができる、例えば約20℃またはそれ以下という低温から200℃またはそれ以上という高温で変化させることができる。反応媒体の凍結温度という低い温度、例えば-10℃（20%発煙硫酸の大体凍結温度）という低い温度も使用しうる。しかしながらかかる低温は何ら利点を提供しない、従つて好ましくない。同様に高温例えば約200℃の温度は、望ましからぬ残渣の増大を生ぜしめる

ことが判ったことから好ましくない。スルホン化剤が発煙硫酸であるとき、本発明方法を実施するときの最も好ましい温度は、反応混合物から三酸化硫黄が溜出する温度の約10℃から遠流温度までである。三酸化硫黄が反応混合物から溜出する温度は発煙硫酸中の三酸化硫黄の百分率が低下するに従って増大する。従って好ましい出発温度は使用する発煙硫酸組成物の濃度によつて変化する。更にスルホン化反応が進行し、三酸化硫黄が消費されるに従って、反応混合物の温度を上昇させるのが好ましい。別の実施態様においては、反応の進行に従って、発煙硫酸反応混合物に三酸化硫黄を連続的にまたは周期的に加えて三酸化硫黄の含有率を所望程度に維持してもよい。

スルホン化剤として65%発煙硫酸を用い、それにベンゾトリクロライドを加える好ましい形式において、スルホン化剤は始め約60℃以下、好ましくは約20℃～約50℃に保つ。追加ベンゾトリクロライド反応成分を加え、反応

が進行して存在する三酸化硫黄の量が消耗して来るに従つて、温度は連続的にまたは段階的に、反応の後段階における好ましい最高温度に、スルホン化剤の消費に従つて約140℃～約170℃に徐々に上昇させる。反応は、発煙硫酸の三酸化硫黄含有率の減少に従つて、始め発熱的に進行することが判った。その後HClが発生し、反応は吸熱的になる、これに依つて反応混合物への熱供給を増大させるとよい。

低濃度発煙硫酸、例えば20%発煙硫酸を使用するとき、高い出発温度例えば約80～110℃が好ましく、スルホン化剤が消費されるに従い、反応の後段階では約140～約170℃に上昇させる。

スルホン化剤として硫酸そのものを使用するとき、この方法を実施する好ましい温度は約50～約200℃であり、最も好ましいのは約80～約180℃である。

上述した温度についての考慮はほぼ大気圧での反応を基にして述べてある。減圧も使用しう

るが、好ましくはない。加圧も、かかる圧力増大からもたらされる蒸気圧変動に従つて、好ましい温度も適切に変化させて使用できる。

スルホン化剤にベンゾトリハライドを徐々に加えて本発明方法を実施し、この方法でスルホン化剤が消費されるに従って進行するようにするのが特に有利なことが判った。ベンゾトリハライドを徐々に加えることは連続的にまたは間歇的に実施できる。この添加順序を用いると、望ましくならぬ副反応を実質的に避けることができることが判った。更に反応は、スルホン化剤の実質的に全部および形成される水が消費されるまでこの方法で続けることができる。実際には過剰のベンゾトリハライドを加え、スルホン化剤の実質的に完全な利用をすることができる。

以下に実施例を挙げて本発明を説明する。しかしながら実施例中に示した特別の詳細は本発明を限定するためのものでなく例示のためであることを理解すべきである。実施例中他に特記せぬ限り部および百分率は重量による。

実施例 1

遠流コンデンサー、温度計、外部温度制御装置および攪拌機を備えた反応容器に、46.9部の20%発煙硫酸を仕込み、約100℃に加熱した。3.2時間で、徐々に合計195.48部のベンゾトリクロライドを加えた。この間に反応温度は始め約115℃に上昇した。次いで外部加熱をして、温度を徐々に約140℃に上昇させ、ベンゾトリクロライドの添加に続いて更に2.5時間この温度で保つた。反応生成物の簡単な蒸溜で、約70%のベンゾイルクロライドと約30%の未反応BTCを含有する第一溜分84.2部、および92.6部のm-クロロスルホンルベンゾイルクロライドからなる第二溜分を得た。m-クロロスルホンルベンゾイルクロライド生成物の分析は約95.8%のメタ異性体、0.1%のオルソ異性体および4.0%のパラ異性体を示した。

実施例 2

反応容器に256.7部の65%発煙硫酸を仕

込み、約46℃に加熱した。1.5時間で発煙硫酸に684.2部のベンゾトリクロライドを徐々に加えた。始めのベンゾトリクロライドの80～40%の添加中、温度は外部冷却を用いて約100℃に上昇させた。その後温度を徐々に外部加熱を用いてベンゾトリクロライドの最後の添加中最高約150℃に上昇させ、この温度で更に2時間保った。反応生成物を分離し、分析し、108.9部のベンゾイルクロライドおよび577.5部のm-クロロスルホニルベンゾイルクロライド(メタ異性体96.1%、オルソ異性体0.1%、パラ異性体3.8%を含有)を得た。

実施例 3

遠流コンデンサー、温度計、外部温度制御装置および攪拌機を備えた反応容器に、51.6部の95～98% H₂SO₄を仕込み、約150℃に加熱した。223.5部のベンゾトリクロライドを3.7時間で徐々に加え、この間反応温度を約150℃に保った。ベンゾトリクロライドの添加に続いて、温度を約150℃に保ち、攪拌を

特開昭54-61137(6)

更に1時間続けた。次いで反応混合物を減圧下に蒸留して、約90%のベンゾイルクロライドを含有する第一溜分と106.8部のm-クロロスルホニルベンゾイルクロライドの第二溜分とを得た。m-クロロスルホニルベンゾイルクロライド生成物の分析は、約95.2%のメタ異性体、0.06部のオルソ異性体および4.8%のパラ異性体を示した。

同じ方法で、上記各実施例の一般法に従い、置換ベンゾトリハライドを硫酸または発煙硫酸と反応させて、置換ベンゾイルクロライドおよび置換m-ハロスルホニルベンゾイルハライドを得た。

特許出願人

フーカー・ケミカルス・エ
ンド・プラスティックス・コー
ポレイション

代理人

安 達 光

同

安 達

特許
代理人
安達光
安達